

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-017040

(43)Date of publication of application : 17.01.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/04

H01M 4/02

H01M 4/38

H01M 4/66

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-196638

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.2001

(72)Inventor : ENDO KOJI

TARUI HISAKI

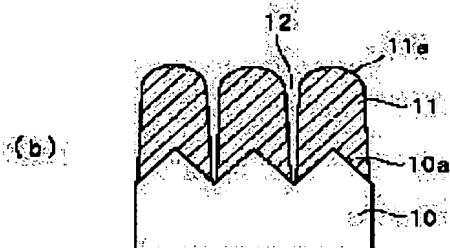
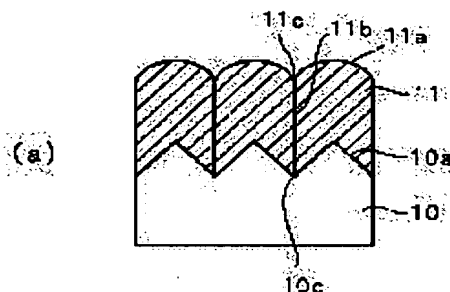
SAYAMA KATSUNOBU

## (54) ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To restrict generation of deformation and wrinkle in a collector due to the swelled active material thin film in charging and discharging in an electrode for a lithium secondary battery having a high charging/discharging capacity and an excellent charging/discharging cycle characteristic.

**SOLUTION:** After forming an active material thin film 11 for storing and emitting lithium on the collector 10 by accumulation, etching is performed to a low-density range 11b of the active material thin film 11 to form clearances 12 in the thickness direction, and the active material thin film 11 is divided into small ranges by forming these clearances 12.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-17040  
(P2003-17040A)

(43) 公開日 平成15年1月17日 (2003.1.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 M	4/04	H 0 1 M	A 5 H 0 1 7
	4/02		D 5 H 0 2 9
	4/38		Z 5 H 0 5 0
	4/66		A
	10/40		Z
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-196638(P2001-196638)

(22) 出願日 平成13年6月28日 (2001.6.28)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 遠藤 浩二

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 梶井 久樹

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

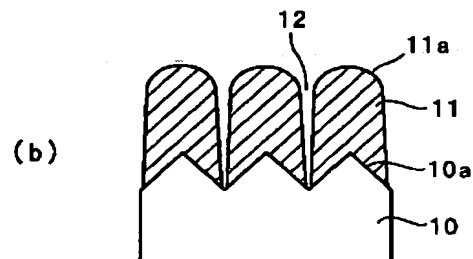
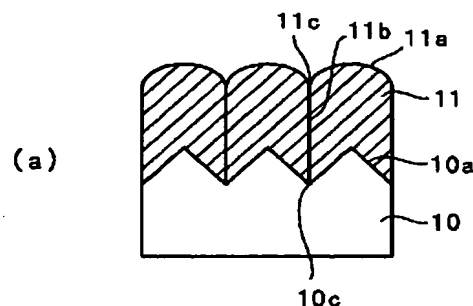
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極の製造方法及びリチウム二次電池用電極

## (57) 【要約】

【課題】 充放電容量が高く、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極であって、充放電に伴う活物質薄膜の膨張により集電体に変形やしわが発生するのを抑制する。

【解決手段】 リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜11を集電体10上に堆積して形成した後、エッチングにより活物質薄膜11の低密度領域11bをエッチングすることにより、厚み方向に空隙12を形成し、この空隙12の形成によって、活物質薄膜11を微小領域に分割することを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成する工程と、エッチングにより前記活物質薄膜の厚み方向に空隙を形成し、前記活物質薄膜を微小領域に分割する工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項2】 前記活物質薄膜に厚み方向に延びる低密度領域が形成されており、該低密度領域におけるエッチング速度が他の領域におけるエッチング速度よりも速いことを利用して、前記エッチングがなされることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項3】 前記活物質薄膜の表面に前記集電体表面の凹凸に対応した凹凸が形成されており、前記集電体表面の凹凸の谷部と前記活物質薄膜表面の凹凸の谷部とを結ぶ領域に前記低密度領域が形成されていることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項4】 前記活物質薄膜に対するエッチングが、化学的反応によるエッチングであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項5】 リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜であって、厚み方向に形成された空隙によって微小領域に分割された活物質薄膜を集電体上に設ける工程と、前記空隙が形成された前記活物質薄膜をマスクとして前記集電体表面をエッチングすることにより、前記活物質薄膜の前記空隙に対応した溝を前記集電体に形成する工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項6】 前記集電体に対するエッチングが、化学的反応によるエッチングであることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項7】 前記空隙が形成された前記活物質薄膜を集電体上に設ける工程が、前記活物質薄膜を集電体上に堆積して形成する工程と、エッチングにより前記活物質薄膜に前記空隙を形成する工程とを含むことを特徴とする請求項5または6に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項8】 前記活物質薄膜に厚み方向に延びる低密度領域が形成されており、該低密度領域におけるエッチング速度が他の領域におけるエッチング速度よりも速いことを利用して、前記エッチングがなされることを特徴とする請求項7に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項9】 前記活物質薄膜の表面に前記集電体表面の凹凸に対応した凹凸が形成されており、前記集電体表面の凹凸の谷部と前記活物質薄膜表面の凹凸の谷部とを結ぶ領域に前記低密度領域が形成されていることを特徴

とする請求項8に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項10】 前記活物質薄膜に対するエッチングが、化学的反応によるエッチングであることを特徴とする請求項7～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項11】 前記活物質薄膜が、シリコン、ゲルマニウム、またはシリコンゲルマニウムの非晶質もしくは微結晶薄膜であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項12】 前記集電体の少なくとも表面部分が、銅または銅を主体とする合金から形成されることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項13】 リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成したリチウム二次電池用電極であって、

前記活物質薄膜が厚み方向に形成された空隙によって微小領域に分割されており、かつ前記集電体の表面に前記活物質薄膜の空隙に対応した溝が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項14】 前記活物質薄膜が、シリコン、ゲルマニウム、またはシリコンゲルマニウムの非晶質もしくは微結晶薄膜であることを特徴とする請求項13に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項15】 前記集電体の少なくとも表面部分が、銅または銅を主体とする合金から形成されていることを特徴とする請求項13または14に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項16】 請求項1～12のいずれか1項に記載の方法により製造された電極または請求項13～15のいずれか1項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用電極の製造方法及びリチウム二次電池用電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極に用いる活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【0003】負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当たり及び体積当たりともに高いエネルギー密度の電池を構成することができ、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすとい

う問題があった。

【0004】これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている (SolidState Ionics, 113-115, p57(1998))。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている (特開平10-255768号公報)。しかしながら、この種の合金負極は、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本出願人は、シリコン等を電極活物質とし、良好な充放電サイクル特性を示すリチウム二次電池用電極として、CVD法またはスパッタリング法などの薄膜形成方法により、集電体上に微結晶薄膜または非晶質薄膜を形成したリチウム二次電池用電極を提案している (特願平11-301646号など)。

【0006】このようなリチウム二次電池用電極においては、集電体の成分が活物質薄膜に拡散することにより、集電体と活物質薄膜との密着性が保たれ、充放電サイクル特性が向上することがわかっている。

【0007】しかしながら、このようなリチウム二次電池用電極においては、活物質薄膜と集電体との密着性が良好であるため、充放電によって活物質が膨張・収縮し、これに伴い集電体が延びることによってしわなどの変形が電極に発生する場合があった。特に銅箔などの延性に富んだ金属箔を集電体として用いた場合、電極の変形の度合いが大きくなる。電極が変形すると、これを収納する電池内において体積が増加するため、電池の体積当りのエネルギー密度が低下し、問題となる。

【0008】本発明の目的は、充放電容量が高く、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極であって、充放電に伴う活物質薄膜の膨張により集電体に変形やしわが発生するのを抑制することができるリチウム二次電池用電極の製造方法及びリチウム二次電池用電極並びにこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の局面に従うリチウム二次電池用電極の製造方法は、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成する工程と、エッチングにより活物質薄膜の厚み方向に空隙を形成し、活物質薄膜を微小領域に分割する工程とを備えることを特徴としている。

【0010】第1の局面では、エッチングにより活物質薄膜の厚み方向に空隙を形成し、活物質薄膜を微小領域に分割している。このため、活物質薄膜の微小領域の周

囲には、充放電反応前において、すでに空隙が形成されている。従って、初回の充放電反応の際の活物質薄膜の膨張を、その周囲の空隙により吸収することができ、初回の充放電反応に伴う活物質薄膜の膨張による応力の発生を緩和することができる。このため、充放電反応の際に集電体に変形やしわが発生するのを抑制することができる。

【0011】本発明に従う第1の局面においては、厚み方向に延びる低密度領域が活物質薄膜に形成されており、該低密度領域におけるエッチング速度が他の領域におけるエッチング速度よりも速いことを利用して、上記エッチングがなされることが好ましい。このような低密度領域は、表面に凹凸が形成された集電体の上に活物質薄膜をCVD法やスパッタリング法などにより堆積して形成する場合に形成されることがわかっている。集電体表面の凹凸の谷部においては、その両側の凸部の斜面上に薄膜が堆積して成長し、その成長部分が集電体表面の凹凸の谷部の上方で出会うため、このような低密度領域が形成されるものと思われる。従って、このような低密度領域は、集電体表面の凹凸の谷部の上方に延びるように形成され、この結果、集電体表面の凹凸の谷部と活物質薄膜表面の凹凸の谷部を結ぶ領域に形成される。

【0012】このような低密度領域においては、薄膜の密度が低いため、エッチング速度が、他の領域に比べ速くなる。このため、低密度領域において選択的にエッチングを進行させることができる。低密度領域は、厚み方向に延びるように形成されているので、このような低密度領域をエッチングすることにより、厚み方向に空隙を形成し、活物質薄膜を微小領域に分割することができる。

【0013】活物質薄膜に対するエッチングとしては、化学的反応によるエッチングが好ましいが、物理的エッチングであってもよい。また、エッチャントを用いた湿式エッチング (ウェットエッチング) であることが好ましいが、CF<sub>4</sub>によるエッチングや、プラズマエッチング、反応性イオンエッチングなどのような乾式エッチング (ドライエッチング) であってもよい。

【0014】本発明において活物質薄膜に用いられる材料は、リチウムを吸蔵・放出することができるものであれば、特に限定されるものではないが、リチウムと合金化することによりリチウムを吸蔵する材料が好ましく用いられる。このような材料としては、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、インジウム及びこれらの合金などが挙げられる。これらの中でも、シリコン、ゲルマニウム、シリコンゲルマニウムが特に好ましく用いられる。また、シリコン、ゲルマニウム、またはシリコンゲルマニウムの非晶質もしくは微結晶薄膜が好ましく用いられる。

【0015】本発明において活物質薄膜を堆積して形成

10

20

30

40

50

する方法としては、気相または液相から集電体の上に原子またはイオンを移動し堆積するような方法が好ましく用いられる。具体的には、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法などが挙げられる。

【００１６】本発明において用いられる集電体は、リチウムと合金化しない金属から形成されていることが好ましく、このような材料としては、銅、銅を含む合金、ニッケル、ステンレスなどが挙げられる。集電体の少なくとも表面部分は、銅または銅を主体とする合金から形成されていることが好ましい。集電体の表面部分を銅または銅を主体とする合金から形成することにより、活物質薄膜が、シリコンまたはゲルマニウムを含む薄膜である場合、活物質薄膜中に集電体成分である銅を拡散させることができ、集電体と活物質薄膜との密着性を高めることができる。

【0017】活物質薄膜のエッチングは、上記のようにして集電体上に活物質薄膜を形成した後、行うことができる。湿式エッチング（ウェットエッチング）によりエッチングする場合、エッチャントを含むエッチング液中に、集電体上に形成した活物質薄膜を浸漬することにより行うことができる。活物質薄膜が、例えば、シリコン、ゲルマニウム、及びシリコンゲルマニウムなどである場合、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、及びアンモニア水溶液などをエッチング液として用いることができる。必要に応じて、加熱したエッチング液中に浸漬して、エッチングを行うことができる。エッチングの量は、エッチング液の種類や濃度、エッチング液の温度、エッチングの時間などにより適宜制御することができる。

【0018】本発明の第2の局面に従うリチウム二次電池用電極の製造方法は、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜であって、厚み方向に形成された空隙によって微小領域に分割された活物質薄膜を集電体上に設ける工程と、空隙が形成された上記活物質薄膜をマスクとして集電体表面をエッチングすることにより、活物質薄膜の空隙に対応した溝を集電体に形成する工程とを備えることを特徴としている。

【0019】第2の局面においては、厚み方向に形成された空隙によって微小領域に分割された活物質薄膜をマスクとして、集電体の表面をエッチングすることにより、活物質薄膜の空隙に対応した溝を集電体表面に形成する。活物質薄膜の微小領域の周りには、空隙が形成されており、該空隙の下方の集電体表面には溝が形成されている。このため、充放電に伴う活物質薄膜の膨張・収縮を微小領域の周りに形成されている空隙により吸収することができ、活物質薄膜の膨張・収縮による応力を低減することができる。さらには、活物質薄膜の微小領域の周囲の集電体の表面に溝が形成されているため、活物質薄膜の膨張により集電体にかかる応力を、この集電体の

溝の部分で緩和することができる。従って、充放電に伴う活物質薄膜の膨張により集電体に変形やしわが発生するのを抑制することができる。

【0020】第2の局面においては、活物質薄膜の微小領域の周りに空隙が形成されており、さらに、活物質薄膜の微小領域の周りの集電体の表面にも溝が形成されている。このため、第1の局面よりもさらに集電体の変形やしわの発生をより有効に抑制することができる。

【0021】第2の局面において、集電体に対するエッチングは、化学的反応によるエッチングであることが好ましいが、物理的エッチングであってもよい。また、湿式エッチング（ウェットエッチング）であることが好ましいが、乾式エッチング（ドライエッチング）であってもよい。

【0022】ウェットエッチングに用いるエッチャントとしては、活物質薄膜よりも速い速度で集電体をエッチングするものが好ましく用いられる。活物質薄膜として、シリコン、ゲルマニウム、またはシリコンゲルマニウムを用い、集電体として銅等を用いる場合には、エッチャントとしては、塩化第2鉄、塩化第2銅、過硫酸アンモニウムなどが好ましく用いられる。

【0023】第2の局面において、空隙を形成された活物質薄膜を集電体上に設ける工程は、活物質薄膜を集電体上に堆積して形成する工程と、エッチングにより活物質薄膜に空隙を形成する工程とからなるものでもよい。すなわち、厚み方向に空隙を形成することにより活物質薄膜を微小領域に分割する第1の局面の工程であってもよい。この場合、第1の局面と同様に、活物質薄膜の厚み方向に形成された低密度領域に沿ってエッチングがなされ、厚み方向に空隙が形成されてもよい。

【0024】また、この場合、第1の局面と同様の方法により活物質薄膜をエッチングすることができる。活物質薄膜及び集電体は、第1の局面と同様の材質のものをを用いることができる。

【0025】本発明の第3の局面に従うリチウム二次電池用電極は、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成したリチウム二次電池用電極であり、活物質薄膜が厚み方向に形成された空隙によって微小領域に分割されており、かつ集電体表面に活物質薄膜の空隙に対応した溝が形成されていることを特徴としている。

【0026】第3の局面に従うリチウム二次電池用電極は、上記第2の局面に従う製造方法により製造することができる電極であるが、上記第2の局面の方法により製造された電極に限定されるものではない。

【0027】第3の局面のリチウム二次電池用電極においては、第2の局面の方法により製造されたリチウム二次電池用電極と同様に、活物質薄膜が厚み方向に形成された空隙によって微小領域に分割されている。従って、50 活物質薄膜の微小領域の周囲には空隙が存在しており、

充放電に伴う活物質薄膜の膨張を吸収することができるので、応力の発生を抑制することができる。また、活物質薄膜の微小領域の周囲の集電体の表面には溝が形成されているので、充放電に伴う活物質薄膜の膨張により集電体に応力がかかっても、この応力を活物質薄膜の微小領域の周囲の集電体の溝部分で吸収することができる。従って、集電体に変形やしわが発生するのを抑制することができる。

【0028】第3の局面において用いられる活物質薄膜及び集電体の材質としては、上記第1の局面及び第2の局面と同様の材質のものをを用いることができる。集電体の表面粗さ $R_a$ は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上である。好ましくは $0.01\sim 2\mu\text{m}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $0.1\sim 2\mu\text{m}$ の範囲内である。

【0029】本発明における薄膜には、予めリチウムが吸蔵または添加されていてもよい。リチウムは、薄膜を形成する際に添加してもよい。すなわち、リチウムを含有する薄膜を形成することにより、薄膜にリチウムを添加してもよい。また、薄膜を形成した後に、薄膜にリチウムを吸蔵または添加させてもよい。薄膜にリチウムを吸蔵または添加させる方法としては、電気化学的にリチウムを吸蔵または添加させる方法が挙げられる。

【0030】本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の第1の局面または第2の局面の方法により製造された電極または上記本発明の第3の局面に従う電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。

【0031】本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒や、γ-ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としての $\text{Li}$ 化合物とこれを溶解・

保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0032】本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 $\text{MnO}_2$ などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0033】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の第1の局面に従う製造工程の一例を説明するための断面図である。

【0034】図1(a)に示すように、集電体10の上に、活物質薄膜11が堆積して形成されている。集電体10の表面10aには凹凸が形成されており、この凹凸に対応して、活物質薄膜11の表面11aにも凹凸が形成されている。

【0035】集電体表面10aの凹凸の谷部10cと、活物質薄膜表面11aの凹凸の谷部11cとを結ぶ領域に、低密度領域11bが形成されている。低密度領域11bは、集電体表面10aの上に薄膜が堆積される際、両側の斜面からの成長表面がぶつかり合うことにより形成される領域である。従って、低密度領域11bは、集電体表面10aの凹凸の谷部10cから上方に厚み方向に延びるように形成されている。

【0036】低密度領域11bでは、密度が低いため、他の領域に比べ、エッチング速度が速くなる。このため、低密度領域11bにおいて、選択的にエッチングが速く進行する。従って、低密度領域11bを選択的にエッチングすることができる。例えば、活物質薄膜11を集電体10とともに、エッチング液中に浸漬させることにより、活物質薄膜11の低密度領域11bをエッチングすることができる。

【0037】図1(b)は、このようにして低密度領域11bをエッチングした後の状態を示す断面図である。図1(b)に示すように、低密度領域11bを選択的にエッチングすることにより、厚み方向に空隙12が形成され、この空隙12によって、活物質薄膜11を微小領域に分割することができる。活物質薄膜11の微小領域の周囲には、空隙12が存在しているため、充放電により活物質薄膜の微小領域11が膨張しても、これをその周囲の空隙12で吸収することができ、活物質薄膜の膨張による応力の発生を抑制することができる。従って、集電体の変形やしわの発生を抑制することができる。

【0038】特に、本発明によれば、空隙12を、初回の充放電の前に、予め形成させておくことができるので、初回の充放電の際の活物質薄膜の膨張による集電体の変形やしわの発生を防止することができる。従来の活物質薄膜においても、初回の充放電反応以降において、

活物質薄膜の膨張収縮により厚み方向に切れ目が形成され、微小領域に分割される。しかしながら、集電体の変形やしわの発生が初回の充放電反応で発生するため、集電体に変形やしわの発生が認められるものと思われる。本発明では、初回の充放電前に、すでに空隙が形成されているので、初回の充放電の際にも、活物質薄膜の膨張による応力を緩和することができ、集電体に変形やしわが発生するのを抑制することができるものと思われる。

【0039】図2は、本発明の第2の局面に従う製造工程の一例を説明するための断面図である。図2(a)及び(b)は、図1(a)及び(b)と同様であり、活物質薄膜11の厚み方向に延びる低密度領域11bをエッチングすることにより、空隙12が形成され、この空隙12によって、活物質薄膜11が微小領域に分割されている。

【0040】第2の局面では、このように空隙12が形成された活物質薄膜11をマスクとして、集電体10の表面10aをエッチングすることにより、図2(c)に示すように、集電体10の表面10aに、溝13を形成する。溝13は、空隙12に対応して形成されている。すなわち、空隙12の下方に連通するように形成されている。

【0041】第2の局面によれば、活物質薄膜11の微小領域の周囲に空隙12が存在しているので、充放電に伴う活物質薄膜の膨張を吸収することができ、活物質薄膜の膨張による応力を低減することができる。さらに、空隙12の下方の集電体10の表面10aには、溝13が形成されている。活物質薄膜11は、集電体10の表面10aと密着しているため、活物質薄膜11が膨張すると、集電体10の表面付近においても、図2(c)において矢印で示すような応力が働く、本発明の第2の局面及び第3の局面においては、このような応力を、溝13によって吸収することができるので、集電体10に働く応力を低減することができ、集電体に変形やしわが発生するのをさらに抑制することができる。

【0042】本発明の第1の局面～第3の局面における活物質薄膜の微小領域の幅は、0.5～200μmであることが好ましく、さらに好ましくは1～100μmである。この微小領域の幅は、微小領域の水平方向（膜面方向）の幅である。

【0043】また、本発明の第2の局面及び第3の局面における集電体表面の溝の深さは、2～5μm程度であることが好ましい。また、集電体表面の溝の幅は、0.1～5μmであることが好ましい。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0045】まず、本発明の第1の局面に従う実施例に

ついて説明する。

（実施例1及び比較例1）

【負極の作製】単結晶シリコン（P型、導電率1Ωcm以下）をターゲットとして、DCマグネトロンスパッタ装置により、集電体の上に非晶質シリコン薄膜を堆積して形成した。集電体としては、厚み18μmの電解銅箔（表面粗さRa=0.188μm）を用いた。集電体を冷却可能な支持基体上に貼り付け、スパッタ装置内部を1×10<sup>-3</sup>Pa以下になるまで真空引きした後、アルゴンガスを導入口から圧力が0.5Paになるまで導入し、パワー密度：3W/cm<sup>2</sup>、ターゲット-基板間距離：15cmのスパッタリング条件で、厚み11μmの非晶質シリコン薄膜を形成した。

【0046】次に、上記のようにして作製したシリコン薄膜を水酸化リチウム水溶液によりエッチングした。水酸化リチウム水溶液は、純水1リットルに対して水酸化リチウム・1水和物を20gの割合で添加し攪拌することにより調製した。水酸化リチウム水溶液の温度を70℃とし、この中に集電体上に形成したシリコン薄膜を1分間浸漬することにより、シリコン薄膜をエッチングした。エッチング後、流水で洗浄し乾燥した。

【0047】エッチング後のシリコン薄膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。図3は、エッチング後のシリコン薄膜の表面を斜め方向から見たときの走査型電子顕微鏡写真（倍率7000倍）である。図3から明らかなように、シリコン薄膜表面の凹凸の谷部に沿って厚み方向に空隙が形成されており、この空隙によりシリコン薄膜が柱状の微小領域に分割されている。柱状の微小領域の水平方向（膜面方向）における幅は1～4μm程度である。

【0048】なお、エッチング溶液として、本実施例では水酸化リチウム水溶液を用いているが、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水溶液などを用いても同様にエッチングすることができる。

【0049】エッチングされたシリコン薄膜について、蛍光X線分析により単位面積当りのシリコン重量を測定したところ、1117μg/cm<sup>2</sup>であることが確認された。

【0050】エッチングしたシリコン薄膜を集電体とともに2.5cm×2.5cmの大きさに切り出し、これを150℃で2時間真空加熱処理して、実施例1の負極とした。

【0051】なお、比較の電極として、シリコン薄膜の厚みを6μmとする以外は、上記と同様にして電解銅箔の集電体上に非晶質シリコン薄膜を形成した。得られたシリコン薄膜について、走査型電子顕微鏡で観察した。図4は、得られたシリコン薄膜の表面を斜め方向から見たときの走査型電子顕微鏡写真（倍率7000倍）である。図4から明らかなように、集電体表面の凹凸に対応

した凹凸がシリコン薄膜の表面に形成されており、図3における実施例1のシリコン薄膜では、このようなシリコン薄膜表面の凹凸の谷部に沿って厚み方向にエッチングがなされ空隙が形成されていることがわかる。

【0052】単位面積当りのシリコン重量を、蛍光X線分析で測定したところ、 $1132\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。この電極を、上記実施例1の電極と同様に、 $2.5\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ の大きさに切り出し、これを $150^\circ\text{C}$ で2時間真空加熱処理して、比較例1の負極とした。

【0053】〔正極の作製〕平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ 粉末90重量%と、導電剤としての炭素粉末5重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン粉末5重量%とを混合し、得られた混合物にN-メチルピロリドンを加えて混練してスラリーを作製し、このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム製集電体の片面にドクターブレード法により塗布した。これを $2.0\text{cm}\times 2.0\text{cm}$ の大きさに切り出し、 $150^\circ\text{C}$ で2時間真空加熱処理して、正極を得た。

【0054】〔電解液の作製〕アルゴンの不活性ガス雰囲気中で、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比3:7となるように混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットルとなるように溶解して電解液を作製した。

【0055】〔電池の作製〕上記実施例1及び比較例1の負極と、上記正極とを用いて、以下のようにしてリチウム二次電池を作製した。

【0056】アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス中にて、正極と負極とをポリエチレン製微多孔膜を介して貼り合わせ、アルミニウム製ラミネート材からなる外装体に挿入した。これに、上記電解液を $500\mu\text{l}$ 注入し、リチウム二次電池を作製した。電池の設計容量は $14\text{mAh}$ である。

【0057】図5は、作製したリチウム二次電池を示す平面図である。図5に示すように、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ2を介して、正極1と負極3と\*

\*が組合わされて外装体4内に挿入されている。外装体4に挿入した後に、電解液を注入し、外装体4の封止部4aを封止することにより、リチウム二次電池が作製されている。

【0058】図6は、電池内部における電池の組合せ状態を示すための断面図である。図6に示すように、セパレータ2を介して正極1と負極3が対向するように組み合わされている。正極1においてはアルミニウムからなる正極集電体1bの上に、正極活物質層1aが設けられており、この正極活物質層1aがセパレータ2と接している。また、負極3においては、銅からなる負極集電体3bの上に、負極活物質層3aが設けられおり、この負極活物質層3aがセパレータ2に接している。

【0059】図6に示すように、正極集電体1bには、外部取り出しのためのアルミニウムからなる正極タブ1cが取り付けられている。また、負極集電体3bにも、外部取り出しのためのニッケルからなる負極タブ3cが取り付けられている。

【0060】〔充放電サイクル特性の測定〕上記実施例1及び比較例1の負極を用いた各電池について、充放電サイクル特性を評価した。充電は $14\text{mA}$ の定電流で $4.20\text{V}$ まで行い、サイクル $4.20\text{V}$ の定電圧充電を $0.7\text{mA}$ まで行った。放電は $14\text{mA}$ の定電流で $2.75\text{V}$ までとし、これを1サイクルとした。30サイクル後の容量維持率を以下の計算式より求めた。結果を表1に示す。なお、測定は $25^\circ\text{C}$ で行った。

【0061】容量維持率(%) = (30サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量)  $\times 100$

また、充放電サイクル試験前及び試験後の負極の厚みを測定し、(試験後の負極の厚み) - (試験前の負極の厚み)を負極の厚み変化として、表1に示した。なお、実施例1の負極の試験前の厚みは $36\mu\text{m}$ であり、比較例1の負極の試験前の厚みは $32\mu\text{m}$ であった。

【0062】

〔表1〕

	初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	負極の厚み変化 ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	14.2	89.6	75
比較例1	14.1	90.8	160

【0063】表1に示す結果から明らかなように、本発明の第1の局面に従う実施例1の負極は、比較例1の負極と同様に、高い充放電容量を示し、かつ優れた充放電サイクル特性を示している。一方、負極の厚み変化は、比較例1の負極よりもかなり小さくなっており、集電体の変形及びしわの発生が抑制されていることがわかる。

【0064】次に、本発明の第2の局面及び第3の局面に従う実施例について説明する。

(実施例2) 実施例1と同様にして集電体上に非晶質シリコン薄膜を形成し、形成したシリコン薄膜を水酸化リ

チウム水溶液を用いてエッチングした後、集電体表面をエッチングして集電体表面に溝を形成した。集電体をエッチングするのに用いたエッチング液としては、塩化第2鉄水溶液を用いた。具体的には塩化第2鉄を純水で5重量%に希釈したものをエッチング液として用いた。エッチング液の温度は室温とし、エッチング時間は30秒とした。エッチング後流水で10分間洗浄した後、 $150^\circ\text{C}$ で2時間真空加熱処理した。

【0065】集電体をエッチングした後の負極における単位面積当りのシリコン重量を、蛍光X線分析により測

定したところ、 $1095 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。走査型電子顕微鏡により、集電体に形成した溝を観察したところ、集電体の溝の深さは $2 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であり、溝の幅は $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲であった。また、エッチングしたシリコン薄膜の柱状の微小領域の幅は、実施例1と同様に $1 \sim 4 \mu\text{m}$ であった。

【0066】〔電池の作製〕実施例1と同様にして、正極及び電解液を作製し、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0067】〔充放電サイクル特性の測定〕上記実施例\*10

	初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	負極の厚み変化 ( $\mu\text{m}$ )
実施例2	13.9	90.3	6
比較例1	14.1	90.8	160

【0070】表2に示す結果から明らかなように、本発明の第2の局面及び第3の局面に従う実施例2の負極を用いた電池は、充放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れており、しかも、充放電試験における負極の厚み変化が著しく低減している。従って、集電体の変形やしわの発生がより効果的に抑制されていることがわかる。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、充放電容量が高く、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極であって、充放電に伴う活物質薄膜の膨張により集電体に変形やしわが発生するのを抑制することができる。従って、本発明のリチウム二次電池用電極を用いることにより、電池の体積当りのエネルギー密度を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の局面に従う製造工程の一例を説明するための断面図。

【図2】本発明の第2の局面に従う製造工程の一例を説明するための断面図。

※

\*2の負極を用いた電池について、上記実施例1と同様にして充放電サイクル特性を評価し、初期放電容量及び容量維持率を測定した。この結果を表2に示す。また、負極の厚み変化についても測定し、結果を表2に示した。実施例2の負極の試験前の厚みは $36 \mu\text{m}$ であった。

【0068】なお、表2には、表1に示した比較例1の結果も併せて示す。

【0069】

【表2】

※【図3】活物質薄膜であるシリコン薄膜をエッチングした後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率7000倍）。

【図4】活物質薄膜であるシリコン薄膜をエッチングする前の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率7000倍）。

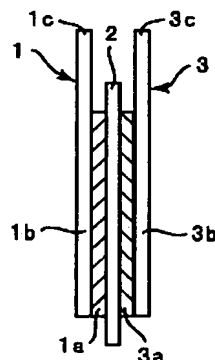
【図5】本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す平面図。

【図6】図5に示すリチウム二次電池における電極の組み合わせ構造を示す断面図。

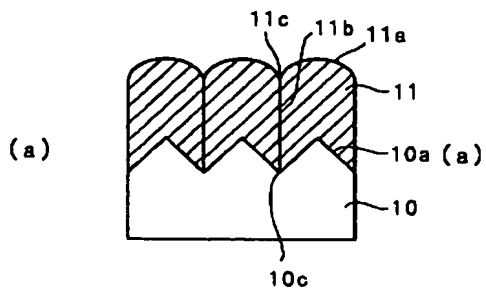
【符号の説明】

- 10…集電体
- 10a…集電体表面
- 10c…集電体表面の凹凸の谷部
- 30 11…活物質薄膜
- 11a…活物質薄膜の表面
- 11b…活物質薄膜の低密度領域
- 11c…活物質薄膜表面の凹凸の谷部
- 12…活物質薄膜に形成された空隙
- 13…集電体表面に形成された溝

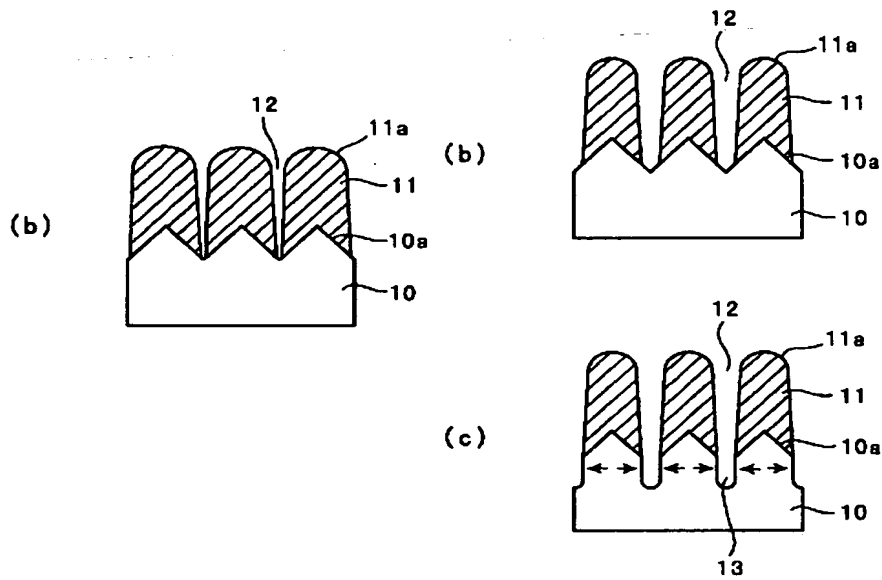
【図6】



【図1】



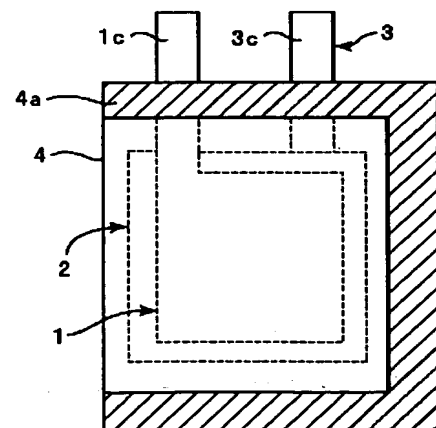
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐山 勝信  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

Fターム(参考) SH017 AA03 AS00 BB16 CC01 DD01  
EE01  
SH029 AJ03 AJ05 AJ14 AK11 AL11  
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04  
CJ11 CJ24 DJ07 DJ12 DJ14  
DJ17 DJ18 EJ01 HJ12  
SH050 AA07 AA08 AA19 BA17 CA17  
CB11 DA07 FA01 FA08 FA10  
FA19 FA20 GA25 HA12